

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Dezember 2002 (19.12.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/101859 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01M 8/02**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/06453

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Juni 2002 (12.06.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 28 786.0 13. Juni 2001 (13.06.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BAYERISCHE MOTOREN WERKE AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; Petuelring 130, 80809 München (DE). **DEUTSCHES ZENTRUM FÜR LUFT- UND RAUMFAHRT E.V.** [DE/DE]; Linder Höhe, 51147 Köln (DE). **RHODIUS GMBH** [DE/DE]; Treuchtlinger Str. 23, 91781 Weissenburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WETZEL,**

Franz-Josef [DE/DE]; Eibenweg 1 a, 82216 Gernlinden (DE). **HENNE, Rudolf** [DE/DE]; Teinacher Str. 2, 71034 Böblingen (DE). **BITTNER, Erich** [DE/DE]; Bürgermeisterstrasse 16, 91792 Stopfenheim (DE). **RAUENBUSCH, Ralf** [DE/DE]; Treuchtlinger Str. 23, 91781 Weissenburg (DE).

(74) Anwälte: **SCHMIDT, Günter** usw.; c/o BMW AG, Patentabteilung, AJ-3, 80788 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FUEL CELL AND METHOD FOR PRODUCING SUCH A FUEL CELL

(54) Bezeichnung: BRENNSTOFFZELLE UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER SOLCHEN BRENNSTOFFZELLE

(57) Abstract: The invention relates to a fuel cell and to a method for producing such a fuel cell. For producing a single fuel cell, a knitted material (10) or a similar porous support structure such as for example a woven, interlaced or interwoven material is produced from one or more metal wires (12) and a cathode-electrolyte-anode unit (CEA) is applied thereto in layers or steps. The single cells are combined to give a fuel cell stack but are separated from one another by bipolar plates (14). By embodying the support structure (10) as described in detail, it is possible to create locally different flow resistances in said structure, thereby influencing the reaction process in the single fuel cell as desired.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Brennstoffzelle und ein Verfahren zu deren Herstellung. Zur Herstellung einer Brennstoff-Einzel-Zelle wird zuerst ein Gestrick (10) oder eine ähnliche poröse Tragstruktur, wie bspw. ein Gewebe oder ein Gewirke oder ein Geflecht aus einem oder mehreren metallischen Drähten (12) hergestellt, auf welches nachfolgend eine Anoden-Elektrolyt-Kathoden-Einheit (CEA) schicht- und schrittweise aufgebracht wird. Aus den Einzel-Zellen kann dann ein Brennstoffzellenstack zusammengesetzt werden, wobei die Einzel-Zellen durch Bipolarplatten (14) voneinander getrennt sind. Durch detailliert beschriebene Ausbildung der Tragstruktur (10) ist es möglich, in dieser örtlich unterschiedliche Strömungswiderstände zu schaffen und somit den Reaktionsablauf in der Brennstoff-Einzel-Zelle in gewünschter Weise zu beeinflussen.

WO 02/101859 A2

Brennstoffzelle und Verfahren zur Herstellung einer solchen Brennstoffzelle

10

Brennstoffzellen sind bekanntermaßen elektrochemische Energiewandler, die chemische Energie direkt in elektrischen Strom umwandeln. Dazu wird den sog. Einzel-(Brennstoff)-Zellen kontinuierlich Brennstoff auf einer Anodenseite und Sauerstoff bzw. Luft auf einer Kathodenseite zugeführt. Das Grundprinzip ist durch
15 die räumliche Trennung der Reaktionspartner durch einen Elektrolyten gekennzeichnet, welcher zwar für Ionen oder Protonen leitfähig ist, nicht aber für Elektronen. Oxidations- und Reduktionsreaktion laufen dadurch an örtlich unterschiedlichen Stellen ab, nämlich an der Anode einerseits und an der Kathode andererseits, wobei der so verursachte Elektronenaustausch zwischen dem
20 Oxidationsmittel und dem Reduktionsmittel über einen äußeren Stromkreis erfolgt. Insofern ist die Brennstoffzelle Teil eines Stromkreises.

Eine Brennstoffzelle besteht in Abhängigkeit von der erwünschten Leistung und Spannung aus mehreren parallel und/oder seriell verschalteten Einzelzellen, die
25 jeweils aus einer Elektrolyt-Elektroden-Einheit (auch als CEA = cathode-electrolyt-anode bezeichnet) bestehen. Mittels elektrisch leitfähiger End- oder Zwischenplatten (sog. Bipolar-Platten) werden die Einzelzellen miteinander verbunden und zu einem Stapel (sog. Stack) zusammengefasst. Bei den bisherigen Konzepten werden die gasförmigen Reaktanden über in die Bipolar-Platten eingefräste Rillen auf den
30 Elektrodenoberflächen der Reaktionsschichten verteilt. Die Herstellung dieser Fräsrillen ist sehr kostspielig. Gleichzeitig weisen solchermaßen hergestellte Brennstoffzellen infolge der großflächigen Abdeckung der Reaktionsschichten und der damit verbundenen Behinderungen des Stoffaustausches eine relativ geringe gewichtsspezifische sowie volumenspezifische Leistungsdichte auf.

Weiterhin ist eine Brennstoffzellen-Bauweise bekannt, bei der die Kathoden-Elektrolyt-Anoden-Schichten, die die genannte CEA bilden, auf ein poröses Festkörper-Substrat aufgebracht sind, das als Trägerschicht dient. Bei einem solchen Aufbau einer Einzel-Brennstoff-Zelle treten im Betrieb thermomechanische Spannungen auf, die durch unterschiedliche Wärmeausdehnungen der Kathoden-, Elektrolyt- und Anodenschichten einerseits und dem porösem Festkörper-Substrat andererseits herrühren. Überdies treten durch verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten über eine einzelne Trägerschicht-Platte hinweg unterschiedliche Reaktionstemperaturen auf, die ebenfalls zu thermomechanischen Spannungen führten. Als Folge von diesen thermomechanischen Spannungen kann es zu beträchtlichen Funktionsbeeinträchtigungen in Folge von Beschädigungen der Einzelzelle kommen. Insbesondere beim Einsatz einer derartigen Brennstoffzelle im kraftfahrzeugtechnischen Bereich, bei dem zusätzlich Belastungen durch Erschütterungen während einer Fahrt auftreten, wird diese Problematik noch verschlimmert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine Brennstoffzelle und ein Verfahren zu deren Herstellung anzugeben, bei der bzw. mit dem die vorgenannten Probleme beseitigt und eine kostengünstige Herstellungsweise gewährleistet werden können. Diese Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen 1 oder 3 und 14 genannten Merkmale gelöst.

Ein Kerngedanke der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer aus Metall-Draht oder Metall-Drähten aufgebauten Tragstruktur für eine Brennstoff-Einzel-Zelle, auf der die Anoden-Elektrolyt-Kathoden-Einheit aufgebracht ist. Die Verwendung einer solchen aus Drähten bestehenden (und somit naturgemäß porösen) Tragstruktur, die bevorzugt in Form eines metallischen Gestricks, daneben jedoch auch in Form eines metallischen Gewirks oder Gewebes oder Geflechts ausgebildet sein kann, bringt in den verschiedensten Bereichen erhebliche Vorteile mit sich. Ein Hauptvorteil ist eine gewisse freie Beweglichkeit in allen drei Dimensionen, weshalb eine solche Tragstruktur dann eine dreidimensionale Elastizität und Beweglichkeit besitzt. So können unterschiedliche Wärmedehnungen der Kathoden-Elektrolyt-Anoden-Beschichtung (= CEA) zu den umliegenden metallischen Strukturen durch

Verformung oder Verschiebung der einzelnen Drähte innerhalb der Tragstruktur, bspw. der Schlingen eines Gestricks, ausgeglichen werden. Insbesondere die für keramische Strukturen (die Anoden-Elektrolyt-Kathoden-Einheit bildet eine solche) kritischen Zugspannungen werden auf einem zulässigen Niveau gehalten.

5 Eine besonders vorteilhafte Ausbildung nennen die weiteren Merkmale des unabhängigen Patentanspruchs 3. Eine aus Metall-Draht oder Metall-Drähten aufgebaute poröse Tragstruktur, die funktional von dem oder den Reaktionsfluid(en) der Brennstoffzelle durchströmt wird, bietet die Möglichkeit einer gezielten
10 Verteilung der (gasförmigen) Reaktanden über der aktiven Oberfläche der CEA. Da ein Gestrick oder dgl., d.h. ein Gewebe, ein Gewirk oder ein Geflecht strömungsdurchlässig ist, und die sog. Reaktanden-Fluide durch das Gestrick oder dgl., d.h. durch die poröse Tragstruktur hindurchströmen, können durch einen geeigneten Aufbau und insbesondere durch eine örtlich unterschiedliche Ausbildung der
15 Tragstruktur sog. Gradierungen in den verschiedenen Ausdehnungsrichtungen bzw. Strömungsrichtungen erreicht werden, womit gemeint ist, dass dem hindurchströmenden Fluid in unterschiedlichen Bereichen und/oder unterschiedlichen Richtungen ein unterschiedlicher Strömungswiderstand entgegengesetzt werden kann. Hierzu können bspw. die (freien) Strömungsquerschnitte in der Tragstruktur in
20 weiten Bereichen gezielt unterschiedlich sein sein. Damit stellen sich dann in unterschiedlichen Bereichen der Tragstruktur unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten ein.

Als Folge hiervon ist über der aktiven Oberfläche der CEA-Einheit betrachtet das
25 Reaktionsverhalten gezielt einstellbar. Bspw. kann dafür gesorgt werden, dass im Zufuhr-Bereich der Brennstoff-Einzel-Zelle, in welchem eine große Menge von frischem Reaktionsfluid zur Verfügung steht, die Reaktionsfreudigkeit gedämpft wird, indem diesem Reaktionsfluid eine relativ hohe Strömungsgeschwindigkeit in einer zur aktiven Oberfläche der CEA-Einheit parallelen Richtung aufgeprägt wird und/oder indem dem Reaktionsfluid ein relativ hoher Strömungswiderstand in einer
30 zur CEA-Einheit hin verlaufenden Strömungsrichtung entgegengesetzt wird. Umgekehrt kann bspw. im Abfuhr-Bereich der Brennstoff-Einzel-Zelle, in welchem nur mehr eine geringe Menge von frischem Reaktionsfluid zur Verfügung steht, die Reaktionsfreudigkeit erhöht werden, indem diesem Reaktionsfluid eine relativ

niedrige Strömungsgeschwindigkeit in einer zur aktiven Oberfläche der CEA-Einheit parallelen Richtung aufgeprägt wird und/oder indem dem Reaktionsfluid ein relativ geringer Strömungswiderstand in einer zur CEA-Einheit hin verlaufenden Strömungsrichtung entgegengesetzt wird. Mit einer solchen gezielten Einstellung des Reaktionsverhaltens über der Oberfläche der CEA-Einheit kann nun gezielt der Aufbau von thermischen Spannungen verringert bzw. in gewissen, ausreichendem Maße vermieden werden, wodurch die o.g. beim bekannten Stand der Technik vorliegenden Probleme gelöst werden können.

10 Zur Erzielung dieser genannten unterschiedlichen Strömungsverhältnisse bzw. Strömungsgeschwindigkeiten in der jeweils gewünschten Weise kann die Tragstruktur bzw. das Gestrick oder dgl. bspw. in seiner Dickenrichtung „gradiert“ sein, wobei dann der freie bzw. wirksame Strömungsquerschnitt innerhalb der Tragstruktur bzw. des Gestrickes zu der Kathoden-Elektrolyt-Anoden-Einheit hin
15 abnimmt. Dies kann bspw. durch eine Veränderung der Maschenweite im Gestrick, und/oder der Stärke des die Tragstruktur bildenden Drahtes, der Bauteildichte, der Maschenform, der Schlingenwölbung im Gestrick oder dgl. und/oder der Oberflächenbeschaffenheit der verwendeten Drähte erreicht werden. So kann je nach gewünschten Strömungseffekten im Falle eines Gestricks das Strickverfahren
20 entsprechend angepasst werden, so dass die Drähte geeignet bzw. im Hinblick auf die gewünschte sog. „Gradierung“ gezielt miteinander verstrickt werden.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass im weiteren der Einfachheit halber teils nur von einem Gestrick oder allgemein von einer Tragstruktur
25 gesprochen wird, ohne hierdurch die anderen genannten Varianten, wie ein Gewebe oder Gewirk oder Geflecht aus metallischen Drähten ausnehmen zu wollen. Stets stehen die Begriffe „Tragstruktur“ oder „Gestrick“ für eine erfindungsgemäße poröse Tragstruktur für die CEA-Einheit einer Einzel-Brennstoff-Zelle, die aus einem oder mehreren metallischen Drähten in Form eines Gestricks oder Gewirks oder
30 Geflechts oder Gewebes aufgebaut ist.

Zurückkommend auf die sog. Gradierung in der Tragstruktur, d.h. auf die örtlich unterschiedlichen Strömungswiderstände für das Reaktionsfluid ist es auch möglich, eine sog. Gradierung der Tragstruktur in einer Richtung parallel zu der Kontakt-

- Ebene der Kathoden-Elektrolyt-Anoden-Einheit zu erreichen, bzw. den Strömungswiderstand in dieser Richtung gezielt zu variieren. Bspw. durch eine solche Veränderung des freien bzw. wirksamen Strömungsquerschnittes in der Strömungsrichtung der Reaktanden und Reaktionsprodukte kann eine Homogenisierung der Stoffumsätze und der Energiefreisetzung erreicht werden, da
5 beispielsweise mit einer Strömungsaufweitung in Strömungsrichtung die wegen der Geschwindigkeitsabnahme für verlängerte Reaktionszeiten sorgenden Effekte wegen verarmter Medien ausgeglichen werden können. Wiederum kann die Gradierung, also die Strömungsquerschnittsveränderung, in Richtung der späteren
10 Strömungsrichtung eines Reaktanden durch entsprechende Ausbildung des (bspw.) Gestricks erreicht werden, also durch unterschiedliche Maschenweite, Drahtstärke, Bauteildichte, Maschenform, Schlingenwölbung und/oder Oberflächenbeschaffenheit der Drähte.
- 15 Dabei können im Gestrick bzw. in der Tragstruktur auch geeignete Kanäle ausgebildet sein, deren freier Kanalquerschnitt sich über der Kanallänge ändert, womit es sich um sog. divergierende (alternativ konvergierende) Kanäle handelt. Wenn diese Kanäle auf der Oberfläche der Tragstruktur vorgesehen werden, so ist es möglich, die genannten unterschiedlichen Strömungsbedingungen durch
20 Einprägen oder Einpressen (Profilieren) von entsprechenden Kanälen auf oder in die Tragstruktur zu bewirken. Dieses Einprägen oder Einpressen von Kanälen auf der Tragstruktur-Oberfläche kann beispielsweise mittels Stempeln oder Rollen erfolgen.
- 25 Die Drähte der Tragstruktur können bei einer bevorzugten Ausführungsform aus Nickel, ferritischen oder austenitischen Legierungen sowie aus einem Material bestehen, das diese Elemente oder Legierungen enthält. Beispielsweise kann NiFe22, Inconel, FeCrAlloy oder Edelstahl verwendet werden. Das Material Nickel verbessert nämlich die Reaktionskinetik der (in der fertigen Brennstoff-Einzel-Zelle)
30 an der Tragstruktur anliegenden Anode der genannten CEA. Dabei können die Drähte mit einem korrosionsbeständigem Material überzogen sein, um auch bei Hochtemperatur-Brennstoffzellen eine Korrosion durch die gasförmigen Reaktanden zu verhindern. Überdies ist es möglich, Drähte aus unterschiedlichem Material zu kombinieren, bspw. können unterschiedliche Drähte zur bzw. in der Tragstruktur

zusammengefügt werden, und bspw. hinsichtlich ihrer Wirkung auf die stattfindenden Reaktionen örtlich geeignet angeordnet werden.

Ein besonders bevorzugtes Verfahren zum Aufbringen der Kathoden-Elektrolyt-Anoden-Schicht(en) auf die Tragstruktur ist ein thermisches Beschichtungsverfahren. So kann z.B. ein Flammsspritzverfahren (einfaches Flammsspritzen; High Velocity Oxygen Flame Spraying) oder ein Plasmaspritzverfahren (atmosphärisches Plasmaspritzen, Vakuumplasmaspritzen, Low Pressure Plasma Spraying) verwendet werden. Die Plasmen können beispielsweise mittels einer Gleichspannung oder durch induktive Hochfrequenzanregung erzeugt werden, wobei es möglich ist, zur Schichterzeugung Pulver, Suspensionen, flüssige und/oder gasförmige Ausgangsstoffe heranzuziehen. Bei der Verwendung eines Vakuum-Plasma-Spritz-Verfahrens oder eines Low Pressure Plasma Spraying Verfahrens können die Plasmaquellen mit Hochgeschwindigkeitsdüsen versehen sein, wobei dann bei einem Reaktordruck im Bereich unter 1 bar, beispielsweise zwischen 50 und 300 mbar die Erzeugung sehr dichter Schichten möglich ist.

Ausgehend vom geeignet vorgefertigten Gestrick oder dgl. kann zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Brennstoff-Einzel-Zelle mit dem Aufbau der Beschichtung für die Anoden-Elektrolyt-Kathodeneinheit mit der Anode auf einer Gestrickseite bzw. Tragstruktur-Seite begonnen werden, wobei das Gestrick bzw. die Tragstruktur in diesem Bereich geringfügig vorverdichtet oder anderweitig vorbehandelt sein kann, wie im weiteren noch näher erläutert wird. Als Anodengrundmaterial kann beispielsweise Nickel oder eine NiAl-Legierung im Gemisch mit ZrO_2 dienen. Im Fall der NiAl-Legierung kann das Aluminium dann beispielsweise mit einer Kalilauge herausgelöst werden, so dass eine fest gebundene, hochleitende, hochporöse Nickel- ZrO_2 -Verbundschicht entsteht. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass als erste Schicht auf die Tragstruktur eine sog. Anodengrundsicht oder sog. Deckschicht aufgebracht werden kann, auf der dann die tatsächlich aktive Anode aufgetragen wird, wobei für die Anodengrundsicht bzw. Deckschicht abermals Nickel, eine Nickel-Legierung oder eine Nickel-Aluminium-Legierung verwendet werden kann. Mit Hilfe einer solchen Anodengrundsicht oder Deckschicht lässt sich eine bessere Gleichverteilung der Elektronen der Brennstoff-Zellen-Reaktanden in dieser Ebene einstellen.

Auf die geeignet aufgebrachte erste Elektrodenschicht (dies ist laut bisheriger Beschreibung die Anoden-Schicht) kann danach die Elektrolytschicht und anschließend auf diese die zweite Elektrodenschicht (dies ist laut bisheriger Beschreibung die Kathoden-Schicht) aufgetragen werden, wonach sich eine komplette Anoden-Elektrolyt-Kathodeneinheit auf dem Gestrick befindet. Dabei sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass durchaus auch als erste Schicht die Kathodenschicht dieser sog. CEA auf das Gestrick aufgetragen, danach auf diese die Elektrolytschicht und abschließend auf diese die Anodenschicht aufgetragen werden kann.

Um beispielsweise ein Plasmaspritzverfahren zum Aufbringen einer Elektrode (Anode oder Kathode) auf das Gestrick verwenden zu können, kann bzw. sollte die betroffene Gestrickseite vorher entsprechend präpariert werden, um zu verhindern, dass das Elektrodenmaterial beim Aufspritzen zu weit in das Gestrick eindringt und dieses verstopft. Zu diesem Zweck können sog. „Spritz-Sperren“, „Strahl-Bremsen“ oder „Strahl-Stopper“ verwendet werden. Diese Bezeichnungen sind alle auf Maßnahmen gerichtet, bei denen auf oder im Bereich der Gestrickoberfläche bzw. Tragstruktur-Oberfläche, auf der die Anode (ggf. auch die Kathode) aufgebracht wird, eine Lage angeordnet ist, die das Durchspritzen oder Durchstrahlen des Gestrickes bzw. der Tragstruktur verhindert. Zur Herstellung einer solchen Spritzsperre können beispielsweise zusätzliche Drähte in Oberflächennähe des Gestrickes bzw. der Tragstruktur eingewoben, eingezogen, eingeflochten oder eingestrickt werden, die aus herauslösbarem Material bestehen, so dass sie später wieder entfernt werden können. Als Material für solche Drähte eignet sich beispielsweise Aluminium, welches sich durch die Verwendung von Kalilauge wieder auswaschen lässt. Alternativ können diese eine sog. Spritzsperre bildenden Drähte aus Kohlenstoff bestehen, welcher bei erhöhter Temperatur, beispielsweise unter Verwendung von Sauerstoff oder Wasserstoff, entfernt, d.h. quasi ausgebrannt werden kann.

Ferner ist es möglich, als sog Strahl-Stopper oder Spitz-Sperren auf der der Anoden-Elektrolyt-Kathodeneinheit zugewandten Seite des Gestrickes (oder dgl.) eine geeignete, bspw. pastöse Füllmasse einzubringen, die ggf. getrocknet bzw.

ausgehärtet und nach dem Aufbringen der Elektrodenschicht(en) wieder ausgebrannt oder auf sonstige geeignete Weise entfernt wird. Diese quasi eine Deckschicht bildende Füllmasse kann bspw. durch eine sog. Schlempe (dies ist ein Schlamm-Material, ähnlich einem Schlamm-Putz) gebildet sein, bspw. auf Graphit-Basis wegen der Möglichkeit des Ausbrennens. Als pastöse Füllmasse kann neben einer metallischen auch eine keramische Schlempe insbesondere im Bereich der groben Gestrickstruktur bzw. porösen erfindungsgemäßen Tragstruktur zum Einsatz kommen. Auch eine keramische Füllmasse kann nach der Herstellung der Einzelzelle wieder ausgewaschen werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass die Tragstruktur auf einem dichten unbeschichtbaren Untergrund aufgelegt und von der gegenüberliegenden Seite mit einem thermischen Spritzverfahren durchstrahlt wird, so dass eine Deposition im Bereich des dichten Untergrundes stattfindet bzw. dort in der Tragstruktur eine sog. Deckschicht gebildet wird. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass als Durchstrahlmaterial bereits ein Anodenmaterial verwendet werden kann, so dass ein späteres Entfernen einer Strahlbremse nicht mehr notwendig ist. Daneben kann als „Spritz-Sperre“ oder „Strahl-Bremse“ aber auch eine Graphitfolie verwendet werden, die in die erste Gestricklage eingefügt (z.B. eingewalzt) wird, wobei zur Sicherstellung der elektrischen Kontaktierung zwischen einer Elektrode und der obersten Drahtschlingen bzw. Drahtbereiche letztere z.B. freigebürstet werden können.

Um eine möglichst glatte Oberfläche zwischen der Elektrode bzw. Anode und der dieser zugewandten Tragstruktur-Seite zu erhalten, kann die Tragstruktur beim Auftragen des Elektrodenmaterials durch das vorgeschlagene (Plasma)-Spritzverfahren über eine konvexe Untergrundoberfläche gespannt werden, da dann ein nachfolgendes Geradelegen in eine Ebene evtl. vorhandene Poren in der Oberfläche verschließt.

Zur Verbesserung der Stabilität bzw. der Maßhaltigkeit der Tragstruktur und zur Erreichung eines möglichst niedrigen elektrischen Widerstands innerhalb der Tragstruktur können die einzelnen aneinanderliegenden, die Tragstruktur bildenden Drähte an ihren Berührungspunkten vorzugsweise fest miteinander verbunden werden.

Diese Verbindung kann durch Verkleben, Verlöten, Versintern oder Verschweißen erfolgen. Ein Versintern in einem geeigneten Ofen unter höheren Temperaturen kann dabei bevorzugt unter geeignetem Anpressdruck durchgeführt werden.

- 5 Eine soeben genannte Verschweißung zwischen den einzelnen Drähten der Tragstruktur an deren jeweiligen Kontaktstellen kann beispielsweise über ein Widerstandsschweißen erreicht werden, indem ein Stromimpuls mit Hilfe zweier metallischer Elektroden an der Ober- und Unterseite der Tragstruktur diese durchströmt. Vorzugsweise erfolgt diese Verschweißung in einer Schutzgasatmo-
10 sphäre oder in Vakuum. Als Schweißelektroden können Linearelektroden, Platten oder Rollen verwendet werden. Zur Vermeidung des Anschweißens der Tragstruktur an die Elektroden sollten die Elektrodenoberflächen entsprechend beschaffen sein, beispielsweise entsprechende Überzüge aufweisen, die ein Verschweißen verhindern oder einen möglichst niedrigen Übergangswiderstand zur Tragstruktur
15 haben, so dass an der Berührungsfläche kaum ohmsche Wärme frei wird.

- Insbesondere um den thermischen Belastungen während des thermischen Beschichtungsvorganges mit dem Elektrodenmaterial gerecht zu werden, können Maßnahmen zur Erhöhung der Festigkeit der Tragstruktur vorgesehen sein. Damit
20 kann eine Ausbeulung und ein Verzug der Tragstruktur, welche z.B. unter einer Zugbelastung steht, vermieden werden. Solche festigkeitserhöhende Elemente können beispielsweise metallische Drahtgerippe oder Drahtgitter sein. Es können aber auch geeignet Längsdrähte eingebaut sein. Dabei kann der Drahtabstand beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 20 mm gewählt werden. Überdies ist es auch
25 möglich, eingewobene Randleisten oder Randstreifen, beispielsweise aus Metallfolie, ebenfalls zur Erhöhung der Festigkeitssteigerung der Tragstruktur zu verwenden. Die Randleisten oder Randstreifen könnten nach dem Beschichtungsvorgang dann abgetrennt, jedoch auch an der Tragstruktur belassen und zur Randabdichtung der Brennstoff-Einzel-Zelle verwendet werden.

- 30 In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass der Rand bspw. des Gestricks zur Ausbildung einer Einzel-Brennstoff-Zelle, von denen dann mehrere zu einem sog. Stack zusammengebaut werden, zur Ausbildung einer sog. Randleiste auch geeignet verpresst werden kann. Bspw. mit dieser Randleiste kann das Gestrick

dann - nachdem die Anoden-Elektrolyt-Kathoden-Einheit auf die beschriebene Weise auf dieses aufgebracht wurde - mit der dieser Einheit gegenüberliegenden Seite an die eingangs genannte Bipolarplatte angeschweißt (oder sonstwie geeignet formschlüssig bzw. stoffschlüssig verbunden) werden, was den Vorteil aufweist, dass dann keine eigenständige Dichtung zwischen dem Rand des Gestricks und der Bipolarplatte benötigt wird. Insbesondere gilt dies, wenn diese Verbindung beispielsweise gleichzeitig mit der Herstellen der Elektrolytschicht der CEA-Einheit mit dem Elektrolytmaterial zusätzlich versiegelt wird.

10 Ebenfalls in diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass das Gestrück bzw. die Tragstruktur in seiner/ihrer Gesamtheit durch ein eine Stromleitung sicherstellendes Verfahren, wie Kaltverschweißen, Schweißen, Löten oder Sintern mit der Bipolarplatte verbunden werden kann. Derartige Verfahren sind für eine Serienfertigung ausgereift und optimal anwendbar. Die besagte Stromleitung stellt dabei
15 sicher, dass elektrischer Strom wie gewünscht nicht nur erzeugt, sondern auch von Einzel-Zelle zu Einzel-Zelle weitergeleitet werden kann.

Zur Verbesserung der Kontaktierung zwischen dem Gestrück und der Anoden-Elektrolyt-Kathodeneinheit bzw. auch als sog. Spritz-Sperre oder Strahl-Bremse und/oder als Versteifungsmaßnahme für die Tragstruktur im Hinblick auf die aufzubringende Anoden-Elektrolyt-Kathodeneinheit können die Zwischenräume der anodennahen Lage der Tragstruktur oder des Gestricks über eine mit Porenbildnern versetzte Füllmasse und bevorzugt mit einer elektrisch leitenden Füllmasse aufgefüllt werden, wobei diese Füllmasse dann im Gestrück bzw. in der Tragstruktur verbleibt, d.h. nach dem Aufbringen der Elektroden-schicht(en) - anders als die
25 zuerst erläuterten Spritz-Sperren oder Strahl-Bremsen - nicht entfernt wird. Als derartige Füllmasse kann bspw. eine geeignete Edelstahlpaste zum Einsatz kommen, die bspw. durch Sintern zu einem porösen Träger für die (genannte) CEA-Elektrodeneinheit umgewandelt wird.

30 Es kann aber auch die elektrodennahe Gestrücklage (oder dgl.) vor dem Auftragen der Elektroden-schicht mit einer porösen Deckschicht, bspw. aus metallischem, keramischen oder metallisch-keramischen Material versintert werden, was ebenfalls die Stabilität des Gestricks in diesem Bereich erhöht. In vergleichbarer Weise kann

insbesondere auf die Anodenseite des Gestricks vor dem Auftragen der Elektrodenschicht eine poröse Folie, insbesondere aus einem elektrisch leitfähigen Material, aufgebracht werden, wobei diese Porosität der Folie auch erst nach deren Aufbringen insbesondere auf mechanischem oder elektrochemischen oder thermischen Wege (indem in die Folie ein sog. Porenbildner eingebracht ist) erzeugt werden kann. Dabei sind (selbstverständlich) die genannten Poren erforderlich, um ein gewünschte Passage der Reaktanden zwischen dem Gestrick (bzw. allgemein der Tragstruktur) und der anliegenden Elektrodenschicht zu ermöglichen.

Wie oben bereits erwähnt, kann sich neben der Querschnittsveränderung des Drahtes auch die Materialzusammensetzung der Tragstruktur lokal ändern. Damit lässt sich auch die interne Gasreformierung auf der Anodenseite steuern, die endotherm abläuft und insbesondere von Nickel bewerkstelligt wird, d.h. Nickel wirkt als Katalysator. Ein verminderter Nickel-Oberflächenanteil im sog. Brenngaseinlauf der Brennstoffzelle verändert den Reformierungsvorgang und damit die Reaktionsfreudigkeit des Brenngases in der Brennstoff-Zelle und bewirkt damit quasi eine Abkühlung, die lokal eine Leistungsreduktion der Zelle verursacht. Der Aufbau und die Materialzusammensetzung der Tragstruktur sind daher generell Parameter, mit denen eine Vergleichmäßigung des Reformiervorganges, der Stoffumsetzung und der Leistungsfreisetzung der Brennstoff-Einzel-Zelle erreicht werden können.

Der Aufbau der oben beschriebenen Einzel-Zelle ermöglicht einen besonders effizienten Herstellungsprozess. Dieser Herstellungsprozess kann kontinuierlich ablaufen. So kann aus einem einzelnen Draht zunächst ein Gestrickband bzw. Tragstruktur-Band kontinuierlich hergestellt werden, in dem die gewünschten sog. Gradierungen zur Ausbildung örtlicher unterschiedlicher Strömungswiderstände (wie weiter oben ausführlich erläutert wurde), sowie die Verschweißungen bzw. allgemein Verbindungen zwischen den einzelnen Draht-Kreuzungspunkten realisiert werden. Das solchermaßen gebildete Gestrickband (oder dgl.) kann dann kontinuierlich weiter bearbeitet werden, wobei kontinuierlich nacheinander die genannten Anodenschichten, Elektrolytschichten und Kathodenschichten aufgebracht werden können. Schließlich sind die Brennstoff-Einzel-Zellen aus diesem so gebildeten sog. Brennstoffzellen-Band durch Schneiden konfektionierbar.

Ein Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Brennstoff-Einzel-Zelle sowie des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nachfolgend und mit Bezug auf die beiliegenden Zeichnungen beschrieben. Dabei zeigt

- 5 Fig. 1 eine schematische Teilschnittansicht durch eine auf einer Bipolarplatte angeordnete Brennstoff-Einzel-Zelle (als Schnitt A-A aus Fig.2),
Fig. 2 eine Draufsicht auf das Gestrück dieser Einzel-Zelle mit eingepprägten divergierenden Strömungskanälen (gemäß Schnitt B-B aus Fig.1),
Fig. 3 eine schematische Darstellung eines erfindungsgemäßen Herstellver-
10 fahrens.

In Fig.1 ist der Aufbau einer erfindungsgemäßen Brennstoff-Einzel-Zelle in einer Teilschnitt-Ansicht dargestellt, wobei sich aus mehreren solchen Brennstoff-Einzel-Zellen ein sog. Stack einer gesamten Brennstoffzelleneinheit zusammensetzt. Die
15 dargestellte Einzel-Zelle umfasst ein Gestrück 10 aus metallischem Draht 12, welches als Tragstruktur für die darauf angeordnete Kathoden-Elektrolyt-Anoden-Einheit CEA dient, wobei mit dem Buchstaben C die Kathode (= cathode), mit dem Buchstaben E der Electrolyt und mit dem Buchstaben A die Anode bezeichnet ist. Auf der der CEA-Einheit gegenüberliegenden Seite des Gestricks 10 befindet sich
20 eine in der Gestaltung von Brennstoff-Zellen bzw. Brennstoff-Einzel-Zellen übliche Bipolarplatte 14.

Wenn es sich bei der vorliegenden Brennstoff-Einzel-Zelle um eine solche einer sog. SOFC (Solid Oxid Fuel Cell) und damit um eine Hochtemperatur-
25 Brennstoffzelle handelt, so kann als Elektrolyt bspw. der keramische Festkörper ZrO_2 mit (Y_2O_3) Stabilisierung verwendet werden. Dieser Elektrolyt ist für Sauerstoff-Ionen leitend. Für die Anodenschicht ist vorliegend bspw. Ni-YSZ verwendet. Für die Kathodenschicht kann ein persoskitisches Oxid, z.B. LSM, eingesetzt sein. Dabei wird auf die elektrochemischen Vorgänge bei der Stromerzeugung nicht
30 näher eingegangen, da dies dem Fachmann bekannt ist. Wie bekannt kann aufgrund dieser Vorgänge in der Brennstoff-Einzel-Zelle ein elektrischer Stromfluss gemäß Pfeilen 31 bzw. ein entsprechendes elektrisches Spannungspotential erzeugt werden, wenn mit der Anodenseite (A) des CEA ein geeignetes Brenngas und mit der Kathodenseite (C) der CEA-Einheit Luftsauerstoff in Kontakt gebracht

wird. Dabei wird zumindest das Brenngas durch das Gestrick 10 hindurch geleitet, und zwar in der Darstellung nach Fig.1 senkrecht zur Zeichenebene. Das Brenngas wird somit zwischen der CEA-Einheit und der Bipolarplatte 14 geführt. In Fig.2 strömt das Brenngas gemäß den Pfeilen 24 in das Gestrick 10 hinein, wobei sich an der (Unter)-Kante 13 somit der sog. Brenngas-Einlauf befindet.

Der Draht 12, aus dem das Gestrick 10 gebildet ist, besteht aus einer Nickellegierung, so dass eine Korrosionsbeständigkeit gegenüber den eingeleiteten Reaktanden (aus dem Brenngas sowie aus und auch gegenüber der Luft) gegeben ist. Wie weiter oben ausführlich erläutert wurde, ist das Gestrick 10 hinsichtlich seiner Dicke oder Dichte sowohl in Pfeil-Richtung 31 zur CEA-Schicht hin, d.h. in Fortbewegungsrichtung der Reaktanden, als auch in Haupt-Strömungsrichtung des Brenngases (in Fig.1 senkrecht zur Zeichenebene, in Fig.2 gemäß Pfeilrichtung 24) bzgl. des Strömungsquerschnittes „gradiert“, derart, dass ein örtlich unterschiedlicher Strömungswiderstand vorliegt. Innerhalb des Gestricks 10 ist zur Erreichung dieser sog. Gradierung die Maschendichte des Gestricks 10 örtlich unterschiedlich (was aus der Figurendarstellung so nicht ersichtlich ist). Wie ebenfalls bereits erläutert wurde, sind die einzelnen Drähte 12 des Gestricks 10 durch einen Verschweißvorgang oder dgl. miteinander verbunden, so dass ein möglichst geringer elektrischer Widerstand zur Führung des elektrischen Stromes (gemäß Pfeilen 31) erreicht ist.

An der der CEA-Einheit gegenüberliegenden (Unter)-Seite des Gestrickes 10 sind Kanäle 16 ausgebildet, die in Strömungsrichtung 24 des Brenngases verlaufen und dieses somit verbessert über der gesamten Fläche bzw. dem gesamten Volumen des Gestricks 10 verteilen. Damit korrespondierende Kanäle 17 können (wie üblich) in der dem Gestrick 10 zugewandten Oberfläche der Bipolarplatte 14 vorgesehen sein. Zumindest die im Gestrick 10 bspw. durch Einpressen ausgeformten Kanäle 16 verlaufen - wie Fig.2 zeigt - divergierend, d.h. sich in Strömungsrichtung 24 querschnittsmäßig aufweitend, so dass in der Nähe des Brenngas-Eintritts (Kante 13) eine höhere Strömungsgeschwindigkeit vorliegt als im gegenüberliegenden Austrittsbereich 15 der Brennstoff-Einzel-Zelle. Dies führt über der Länge der Einzel-Zelle in Strömungsrichtung 24 betrachtet zu einer Homogenisierung der Stoffumsätze und der Energiefreisetzung. Mit dieser Aufweitung wird nämlich die

Geschwindigkeit der Brenngasströmung über der Länge der Einzel-Zelle verringert und damit einhergehend der statische Druck der Reaktanden über den Strömungsweg durch die Anode gleichmäßig. Daraus resultiert eine Gleichmäßigung der Leistungsdichte über der gesamten Brennstoff-Einzel-Zelle.

5

In Fig.1 ist die aus dem Gestrick 10 und der CEA-Einheit bestehende Brennstoff-Einzel-Zelle auf einer Bipolarplatte 14 angeordnet, wie bereits erläutert wurde. Durch Aneinanderreihung mehrerer solcher Bipolarplatten/Gestrick-CEA-Zellen kann ein beliebiger Stack von Einzel-Zellen aufgebaut werden, der dann insgesamt den Kernbereich einer Brennstoffzelle bildet. Natürlich muss - in bekannter Weise -
10 noch dafür gesorgt werden, dass zwischen einer an die Kathodenseite bzw. Kathodenschicht der CEA-Einheit angrenzenden Bipolarplatte einer in Fig.1 oberhalb der dargestellten Einzel-Zelle weiteren Einzel-Zelle und der dargestellten Kathodenschicht C der figürlich dargestellten Einzel-Zelle ebenfalls ein Strömungs-
15 kanal gebildet ist. Auch dies kann beispielsweise durch eine Gestrick-Einlage realisiert sein. Überdies ist eine gasdichte Abdichtung zwischen den einzelnen Einzel-Zellen zu gewährleisten und eine Zuführung des elektrischen Stromes - beispielsweise über eine kathodenseitige Gestrick-Einlage oder eine Leitpaste - sicherzustellen. Auf diese Merkmale wird jedoch vorliegend nicht näher eingegan-
20 gen, da sie aus dem Stand der Technik hinreichend bekannt sind.

Um die soweit beschriebene Einzelzelle herzustellen, kann ein Verfahren angewandt werden, wie es nachfolgend anhand der Fig.3 beschrieben wird. Demzufolge wird ein einzelner kontinuierlicher Draht 12 (alternativ auch mehrere
25 Drähte gleichzeitig) in eine Strickvorrichtung 50 eingebracht und dort entsprechend der Vorgaben zu einem Gestrickband 52 verstrickt, welches die Strickvorrichtung 50 kontinuierlich verlässt. Je nach Verstrickung kann eine oben beschriebene sog. Gradierung in das Gestrick eingebracht werden, d.h. es wird eine örtlich unterschiedliche Gestrick-Dichte oder dgl. erzeugt, um örtlich unterschiedliche
30 Strömungswiderstände zu erhalten. Überdies werden durch die Drahtbeschaffenheit die Eigenschaften des Gestricks, insbesondere in chemischer Hinsicht, bestimmt.

Das kontinuierliche Gestrickband 52 wird als nächstes einer Rolleneinheit, bestehend aus einer oberen Rolle 53 und einer unteren Rolle 54, zugeführt, in der

es gewalzt wird. Die Rollen 53 und 54 besitzen jedoch eine Mehrfachfunktion. So weist die obere Rolle 53 Prägestempel auf, die quer zur Durchlaufrichtung des Gestrickbandes 52 ausgerichtet sind und abwechselnd divergierende Strömungskanäle (wie in Fig.2 unter der Bezugsziffer 16 gezeigt) in das Gestrick 10 bzw. Gestrickband 52 einprägen. Die beiden elektrisch leitenden Rollen 53 und 54 werden überdies mit Strom beaufschlagt, so dass es beim Durchlaufen des Gestrickbandes 52 zu einer Verschweißung der im Gestrick 10 aneinanderliegenden Drähte 12 kommt. Dadurch wird – wie oben bereits erwähnt – ein besonders niedriger ohmscher Widerstand innerhalb des Gestrickes 10 erreicht, was sich positiv für die Abführung der Elektronen aus der Brennstoff-Einzel-Zelle auswirkt.

Das so behandelte Gestrickband 52 wird sodann über einen dichten Untergrund 58 geführt und von der entgegengesetzten Seite her in einem Beschichtungsprozess I mittels eines Plasmaspritzverfahrens mit einem Verdichtungs-Material bzw. Anoden-Material durchstrahlt. Dieses Anoden-Material setzt sich im Bereich des dichten Untergrundes 58 an der dortigen Oberfläche des Gestricks 10 bzw. Gestrickbandes 52 in Form einer sog. Deposition fest und bildet so eine sog. Deckschicht 11 (bzw. erste Oberflächenschicht) des Gestricks 10 (bzw.52) (und zwar auf dessen „Unterseite“), die vorteilhafterweise gleichzeitig anodenmäßig genutzt werden kann. Um eine Verbindung des Anodenmaterials mit dem festen Untergrund 58 zu vermeiden, kann dieser im übrigen mit einem Trennmittel versehen sein.

Selbstverständlich erfolgt auch der Beschichtungsprozess I kontinuierlich. Als Verdichtungs-Material kann dabei Nickel oder ein Nickellegierungs-ZrO₂-Gemisch verwendet werden. Nach einem Umlenken bzw. Umdrehen des anodenseitig bereits mit der dünnen Deckschicht 11 versehenen Gestrickbandes 52 bspw. an einer Umlenkrolle 60 erfolgt in einem weiteren Beschichtungsprozess II ein nochmaliges Aufbringen einer sehr dünnen Anodenschicht, die sich mit der vorher im Beschichtungsprozess I aufgebracht und auch als Anodenschicht fungierenden Deckschicht 11 verbindet und die Gesamtanode (vgl. Fig.1, Buchstabe A) bildet. Das Umdrehen des Gestrickbandes 52 für den Beschichtungsprozess II ist dabei erforderlich, um das Material abermals von oben her auftragen zu können, nachdem - wie erläutert wurde - im Beschichtungsprozess I das Material durch das Gestrickband 52 hindurch in dessen dortige Unter-Seite eingebracht wurde.

- Dabei kann im Beschichtungsprozess II eine besonders glatte Anodenoberfläche erreicht werden, indem das Gestrickband 52 über eine (in einer zur Zeichenebene senkrechten Ebene) konvexe Abstützfläche 62 geführt bzw. gespannt wird, wie dies ebenfalls bereits weiter oben erläutert wurde. Insgesamt kann mit der Vorgehensweise aus den Verfahrensschritten I und II eine sehr dünne und vorteilhafterweise glatte Anodenoberfläche erzielt werden. Nachfolgend wird in einem Beschichtungsprozess III ebenfalls mittels eines Plasmaspritzverfahrens der Elektrolyt (E, vgl. Fig.1) der CEA-Einheit aufgetragen und in einem Beschichtungsprozess IV das Kathodenmaterial (C). Bei der Anwendung des Plasmaspritzens wird in diesem Fall eine Gleichspannungsanregung verwendet, wobei das jeweilige Schichtmaterial in Form eines Pulvers zur Verfügung gestellt wird. Alle Beschichtungsprozesse I, II, III und IV laufen dabei kontinuierlich bei einem ständig fortlaufenden Gestrickband 52 ab. Zwischen den einzelnen Herstellungsschritten können noch Reinigungsschritte vorgesehen sein. Überdies erfolgen die jeweiligen thermischen Spritzprozesse in getrennten Kammern mit Schleusen und vorzugsweise unter Schutzgasatmosphäre, so dass Oxidationsvorgänge und wechselseitige Verunreinigungen weitestgehend vermieden werden können.
- Am Ende des Herstellungsverfahrens können einzelne Einzel-Zellen-Strukturen durch Konfektionierung des beschichteten Gestrickbandes 52, beispielsweise durch Schneiden (bspw. mit Laser oder Wasserstrahl) gewonnen werden. Diese Einzel-Zellen können dann zu einem Brennstoffzellen-Stack weiterverarbeitet werden. Dabei sind Verfahrensschritte wie Fixieren, Abdichten, Kontaktieren etc. durchzuführen. Insgesamt stellt das erfindungsgemäße Verfahren eine einfache und extrem kostengünstige Herstellungsmöglichkeit für Brennstoffzellen-Einzelzellen dar, die ihrerseits durch die erfindungsgemäße Ausbildung besonders günstige Eigenschaften in Bezug auf thermomechanische Spannungen aufweisen und insbesondere auch für den nicht-stationären Einsatz geeignet sind.
- Selbstverständlich kann man alternativ zu dem oben beschriebenen kontinuierlichen Herstellverfahren auch auf andere (bekannte) Herstellverfahren zurückgreifen. So ist es möglich, zuerst Gestrickbänder zu stricken und diese dann zu konfektionieren (bspw. Wickeln und Legen der Bänder). Nach dem Verpressen der konfektionierten

Teile zu Plattenbauteilen in sogenannten Pressformen kann dann eine sog. Spritzsperre und/oder Trägerschicht für die CEA-Einheit aufgebracht werden. Danach können in weiteren Schritten die Beschichtungen für die Elektroden und den Elektrolyten erfolgen. Grundsätzlich sind dabei die genannten Verfahrensschritte in vergleichbarer Weise auch auf andere aus Metalldraht bzw. Drähten aufgebauten Tragstrukturen anwendbar, so bspw. auf Gewirke, Geflechte oder Gewebe, wobei ferner noch darauf hingewiesen sei, dass durchaus eine Vielzahl von Details auch abweichend von obigen Ausführungen gestaltet sein kann, ohne den Inhalt der Patentansprüche zu verlassen. Insbesondere ist die geschützte Brennstoffzelle als Bauteil auch nicht auf eine aus einem Gestrick gebildete poröse Tragstruktur beschränkt; vielmehr können hierfür auch aus Metalldrähten aufgebaute Gewebe, Geflechte oder Gewirke zum Einsatz kommen.

5

Patentansprüche

10

1. Brennstoffzelle, umfassend einen Stack aus zumindest einer Einzel-Zelle mit einer Anoden-Elektrolyt-Kathodeneinheit (CEA) und zumindest einer Bipolarplatte (14),

15

dadurch gekennzeichnet, dass die Einzel-Zelle ein metallisches Gestrück (10) oder Gewirk oder Geflecht als poröse Tragstruktur (10) für die darauf aufgebraachte Anoden-Elektrolyt-Kathodeneinheit (CEA) umfasst.

20

2. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die durch das Gestrück (10) oder Gewirk oder Geflecht gebildete Tragstruktur (10) zwischen der Anoden-Elektrolyt-Kathodeneinheit (CEA) und der Bipolarplatte (14) vorgesehen ist.

25

3. Brennstoffzelle, umfassend einen Stack aus zumindest einer Einzel-Zelle mit einer Anoden-Elektrolyt-Kathodeneinheit (CEA), zumindest einer Bipolarplatte (14) und einer aus Metalldraht aufgebauten porösen Tragstruktur, insbesondere in Form eines Gestricks (10) oder Gewirks oder Geflechts oder Gewebes, auf der die Anoden-Elektrolyt-Kathodeneinheit (CEA) aufgebracht ist, wobei die von einem Fluid durchströmte poröse Tragstruktur (10) in Strömungsrichtung (24) und/oder senkrecht hierzu einen sich verändernden Strömungswiderstand besitzt.

30

4. Brennstoffzelle nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der sich verändernde Strömungswiderstand durch eine Veränderung der Drahtstärke des die Tragstruktur (10) bildenden

Drahtes (12) und/oder durch eine bei der Herstellung der Tragstruktur (10) unterschiedlich gewählte Maschendichte und/oder Materialdichte und/oder durch eine Änderung der Maschenform und/oder der Oberflächenbeschaffenheit der Schlingen in der Tragstruktur (10) erreicht ist.

5

5. Brennstoffzelle nach Anspruch 3 oder 4,
dadurch gekennzeichnet, dass der sich verändernde Strömungswiderstand durch eine Änderung, insbesondere eine Aufweitung des Strömungsquerschnittes erreicht ist.

10

6. Brennstoffzelle nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet, dass der sich verändernde Strömungswiderstand durch divergierende Kanäle (16) in der Tragstruktur (10) erreicht ist.

15

7. Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass die Tragstruktur-Drähte (12) aus Nickel und/oder aus ferritischen oder austenitischen Legierungen und/oder aus Edelstahl bestehen oder solche Bestandteile aufweisen.

20

8. Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass der Tragstruktur-Draht (12) zumindest teilweise mit einem korrosionsbeständigen Material überzogen ist.

25

9. Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass unterschiedliche Drähte (12) (hinsichtlich Material und/oder Abmessung und/oder Oberfläche) in der Tragstruktur (10) kombiniert sind.

30

10. Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass Randleisten oder Randstreifen in die Tragstruktur (10) eingearbeitet und/oder poröse Verstärkungsschichten oder (eine) poröse Folie(n) auf die Oberfläche der Tragstruktur (10) aufgebracht ist/sind.

11. Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass die Drähte (12) der Tragstruktur (10) an
deren Berührungs- und Anlagepunkten fest miteinander verbunden, insbe-
sondere verklebt, oder verlötet oder versintert oder verschweißt sind.
- 5 12. Brennstoffzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass auf die Tragstruktur (10) zunächst die Anode
(A), auf die Anode der Elektrolyt (E) und auf den Elektrolyt die Kathode (C)
aufgebracht ist.
- 10 13. Brennstoffzelle nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet, dass als Grundmaterial für den Anodenaufbau
Nickel, eine Nickellegierung oder eine Nickel-Aluminium-Legierung, jeweils
im Gemisch insbesondere mit ZrO_2 , verwendet ist.
- 15 14. Verfahren zur Herstellung einer Brennstoffzelle, die einen Stack aus
zumindest eine Einzel-Zelle mit einer Anoden-Elektrolyt-Kathodeneinheit
(CEA) und zumindest einer Bipolarplatte (14) umfasst, wobei die zumindest
eine Einzel-Zelle eine aus Metall-Draht (12) aufgebaute poröse Tragstruktur
20 (10) in Form eines Gestricks oder Gewirks oder Geflechts oder Gewebes
umfasst, auf das die Anoden-Elektrolyt-Kathodeneinheit (CEA) aufgebracht
ist, gekennzeichnet durch die Schritte:
- Herstellung der Tragstruktur (10) aus metallischen Drähten (12),
 - Nachfolgendes Aufbringen der Anoden-Elektrolyt-Kathoden-Einheit
- 25 (CEA) auf die Tragstruktur (10).
15. Verfahren nach Anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet, dass beim nachfolgenden Aufbringen der Anoden-
Elektrolyt-Kathoden-Einheit (CEA) nacheinander eine erste Elektroden-
schicht (Anode oder Kathode) auf die Tragstruktur (10) aufgebracht wird,
30 danach der Elektrolyt (E) auf die erste Elektrodenschicht aufgebracht wird
und anschließend eine zweite Elektrodenschicht (Kathode oder Anode) auf
den Elektrolyten aufgebracht wird.

16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15,
dadurch gekennzeichnet, dass während oder nach dem Aufbau der
Tragstruktur (10) und vor dem Aufbringen der Elektrodenschicht(en) in oder
auf die Tragstruktur eine sog. Spritz-Sperre oder Strahl-Bremse auf die
Oberfläche der Tragstruktur oder in die Tragstruktur in die Nähe von deren
Oberfläche auf- oder eingebracht wird.
17. Verfahren nach Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet, dass als Spritz-Sperre oder Strahl-Bremse Drähte,
insbesondere aus einem später wieder herauslösbaren Material, in die Trag-
struktur eingearbeitet, insbesondere eingewoben oder eingestrickt werden.
18. Verfahren nach Anspruch 17,
dadurch gekennzeichnet, dass die Drähte aus Aluminium bestehen und dass
zeitlich nach dem Aufbringen der Elektrodenschicht(en) auf die Tragstruktur
die Aluminium-Drähte bspw. mit Kalilauge ausgewaschen werden.
19. Verfahren nach Anspruch 17,
dadurch gekennzeichnet, dass die Drähte zumindest im wesentlichen aus
Kohlenstoff bestehen und dass zeitlich nach dem Aufbringen der Elektroden-
schicht(en) auf die Tragstruktur die Drähte mittels Sauerstoff oder Wasser-
stoff herausgelöst oder herausreagiert werden.
20. Verfahren nach Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet, dass als Spritz-Sperre oder Strahl-Bremse eine
Füllmasse auf der Elektrodenseite in die Tragstruktur (10) eingebracht und
ggf. ausgehärtet wird.
21. Verfahren nach Anspruch 20,
dadurch gekennzeichnet, dass zeitlich während oder nach dem Aufbringen
der Elektrodenschicht(en) auf die Tragstruktur die Füllmasse entfernt wird.
22. Verfahren nach Anspruch 20 oder 21,

dadurch gekennzeichnet, dass eine keramische oder metallische oder aus Graphit gebildete Füllmasse (sog. Schlempe) verwendet wird.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 - 22,
5 dadurch gekennzeichnet, dass zeitlich während oder nach dem Aufbringen der Elektrodenschicht(en) auf die Tragstruktur die Füllmasse ausgewaschen oder ausgebrannt bzw. herausreagiert wird.
24. Verfahren nach Anspruch 16,
10 dadurch gekennzeichnet, dass als Spritz-Sperre oder Strahl-Bremse eine Graphitfolie auf der Elektroden- oder auf der Gegenelektroden- oder in die Tragstruktur auf- oder eingebracht, insbesondere eingewalzt, wird.
25. Verfahren nach Anspruch 16,
15 dadurch gekennzeichnet, dass die Tragstruktur (10) auf einen dichten Untergrund (58) aufgelegt wird und die Spritz-Sperre oder Strahl-Bremse mittels einem thermischen Spritzverfahren hergestellt wird, wobei mittels Durchstrahlen der Tragstruktur eine Deposition oder Deckschicht (11) nahe des dichten Untergrunds (58) erzeugt wird.
- 20 26. Verfahren nach Anspruch 25,
dadurch gekennzeichnet, dass die Deposition oder Deckschicht (11) zumindest einen Teil der Elektrodenschicht bildet.
- 25 27. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass die Zwischenräume der anodennahen Lage der Tragstruktur über eine mit Porenbildnern versetzte Füllmasse, insbesondere eine elektrisch leitende Füllmasse, aufgefüllt werden.
- 30 28. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass die anodennahe Lage der Tragstruktur vor dem Auftragen der Elektrodenschicht mit einer porösen Deckschicht, bspw. aus metallischem, keramischen oder metallisch-keramischen Material versintert wird.

29. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass insbesondere auf die Elektroden-
Tragstruktur vor dem Auftragen der Elektroden-
5 schicht eine poröse Folie, insbesondere aus einem elektrisch leitfähigen Material, aufgebracht wird.
30. Verfahren nach Anspruch 29,
dadurch gekennzeichnet, dass die Porosität der Folie erst nach deren
Aufbringen insbesondere auf mechanischem oder elektrochemischen oder
10 thermischem Wege erzeugt wird.
31. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass die Elektroden-
schicht(en), insbesondere die
15 Anode, mit einem thermischen Beschichtungsverfahren auf die Tragstruktur (10) aufgebracht wird/werden, wobei eine Spritz-Sperre oder Strahl-Bremse oder Deckschicht (11) ein übermäßiges Eindringen des Elektrodenmaterials in die Tragstruktur verhindert.
32. Verfahren nach Anspruch 31,
20 dadurch gekennzeichnet, dass als thermisches Beschichtungsverfahren ein Flamspritzenverfahren oder ein Plasmaspritzenverfahren, insbesondere ein atmosphärisches Plasmaspritzen, ein Vakuum-Plasmaspritzen (VPS) oder ein Low Pressure Plasmaspritzenverfahren (LPPS) verwendet wird.
- 25 33. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass als erste Schicht auf die Tragstruktur (10) eine Elektroden-
grundsicht oder Deckschicht (11) aufgebracht wird, auf der
die aktive Elektrode aufgetragen wird, wobei für die Elektroden-
30 grundsicht Nickel, eine Nickel-Legierung oder eine Nickel-Aluminium-Legierung verwendet wird.
34. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass vor einem thermischen Beschichtungs-
vorgang der Tragstruktur festigkeitserhöhende Elemente, bspw. ein metalli-

sches Drahtgerippe, ein Drahtgewebe, ein Drahtgitter oder Längsdrähte in die Tragstruktur (10) eingearbeitet werden.

35. Verfahren nach Anspruch 34,
5 dadurch gekennzeichnet, dass Randleisten oder Randstreifen, insbesondere aus Metallfolie, in die Tragstruktur eingearbeitet werden und/oder der Rand der Tragstruktur (10) geeignet zur Ausbildung eines Randstreifens verpresst wird.
- 10 36. Verfahren einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die aneinanderliegenden Drähte (12) der Tragstruktur (10) durch Verkleben, Verlöten, Versintern oder Verschweißen, bspw. elektrisches Widerstands-Schweissen oder Kaltverschweissen, miteinander verbunden werden.
- 15 37. Verfahren nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Herstellung der Tragstruktur metallische Elektroden an die Ober- und Unterseite der Tragstruktur angelegt und zum Verbinden der die Tragstruktur bildenden Drähte, insbesondere
20 in einer Schutzgasatmosphäre, mit einem Stromimpuls beaufschlagt werden.
38. Verfahren nach Anspruch 36 oder 37, dadurch gekennzeichnet, dass die Tragstruktur durch Linearelektroden, Platten oder Rollen zur kontinuierlichen Schweißung kontinuierlich
25 hindurchgeführt wird.
39. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Tragstruktur (10) durch ein eine Stromleitung sicherstellendes Verfahren, wie Kaltverschweißen, Schweißen,
30 Löten oder Sintern, mit der Bipolarplatte (14) verbunden wird.
40. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Maschenweite und/oder die Schlingendichte und/oder die Schlingenwölbung und/oder die Maschenform der Trag-

struktur (10) und/oder die Stärke des zur oder Tragstruktur-Bildung verwendeten Drahtes während deren Aufbau derart verändert wird, dass sich in der Tragstruktur ein über der Länge oder Dicke unterschiedlicher Strömungswiderstand, insbesondere eine dickenmäßige Gradierung der Tragstruktur, ergibt.

- 5
41. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass divergierende Kanäle mit einem sich verändernden Strömungsquerschnitt in der Tragstruktur ausgebildet werden.
- 10
42. Verfahren nach Anspruch 41, dadurch gekennzeichnet, dass die divergierenden Kanäle beim Aufbau der Tragstruktur durch eine entsprechende Wahl der Drahtdicke, der Maschen- dichte, der Drahtstärke und/oder der Schlingenform ausgebildet werden.
- 15
43. Verfahren nach Anspruch 41, dadurch gekennzeichnet, dass die divergierenden Kanäle (16) nach dem Aufbau der Tragstruktur durch Einprägen oder Einpressen gebildet werden.
- 20
44. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Tragstruktur (10) bei einzelnen Arbeitsschritten insbesondere über einer konvexen Untergrundoberfläche (62) gespannt wird.
- 25
45. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Tragstruktur kontinuierlich bandartig gefertigt wird und dass sich die nachfolgenden Herstellungsschritte, wie Prägen, Verdichten, Verbinden der aneinanderliegenden Drähte (12) der Tragstruktur (10), Auf- oder Einbringen der Spritz-Sperre oder Strahl-Bremse oder Deckschicht (11), Aufbringen der Elektrolytschicht(en), Auslösen der Spritz-Sperre oder Strahl-Bremse, und/oder Konfektionieren der Einzelzellen
- 30
- durch Trennen des so entstandenen Bandes, in kontinuierlicher Arbeitsweise mit nacheinander ablaufenden Arbeitsschritten anschließen.

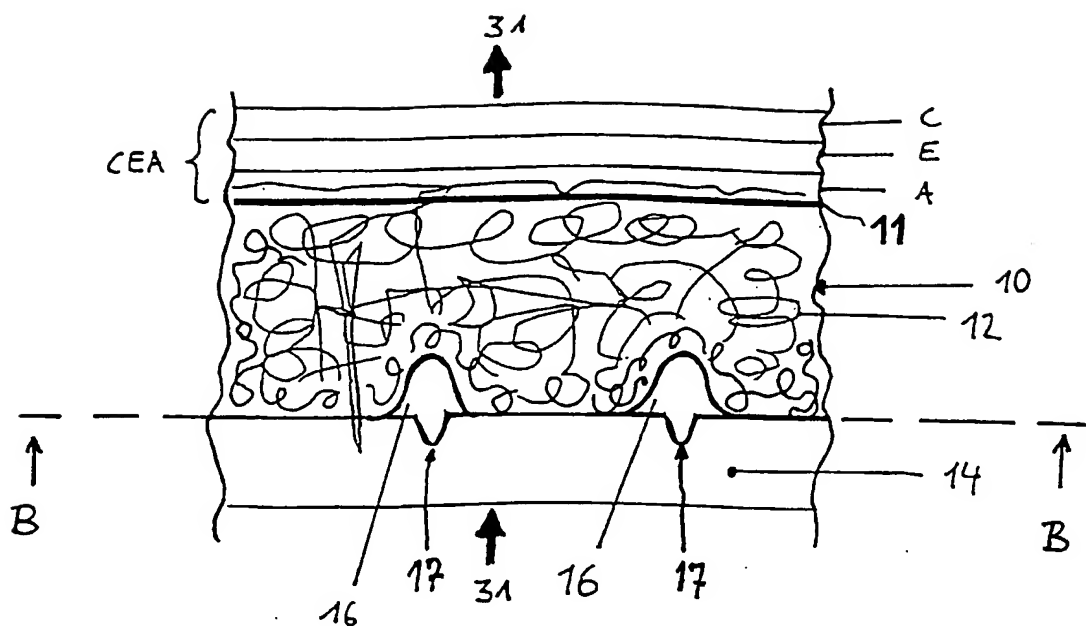


FIG. 1

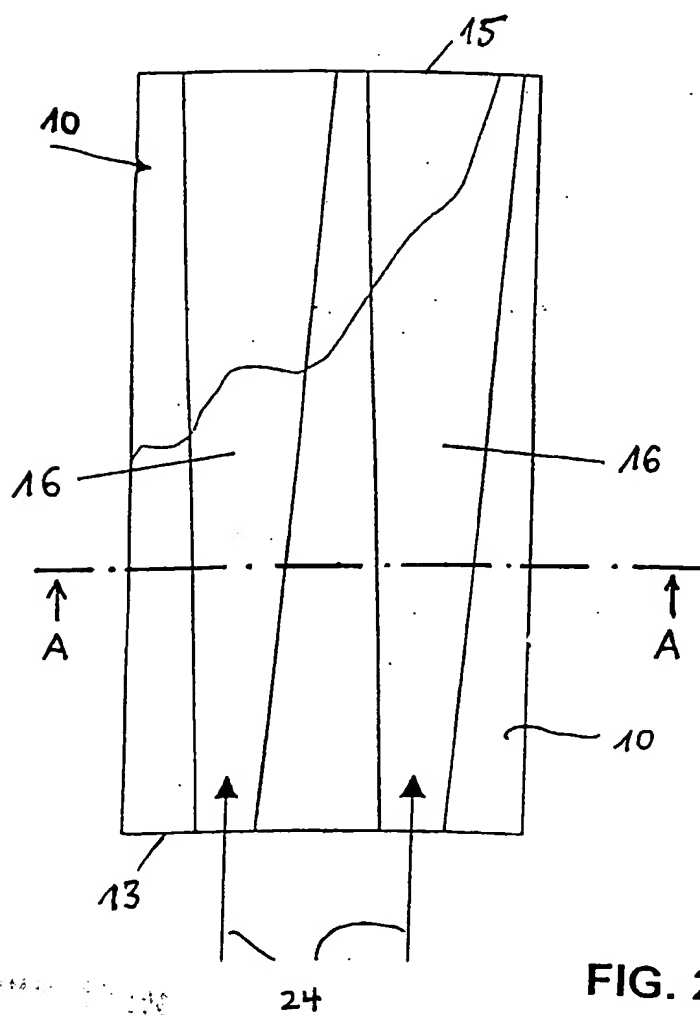


FIG. 2

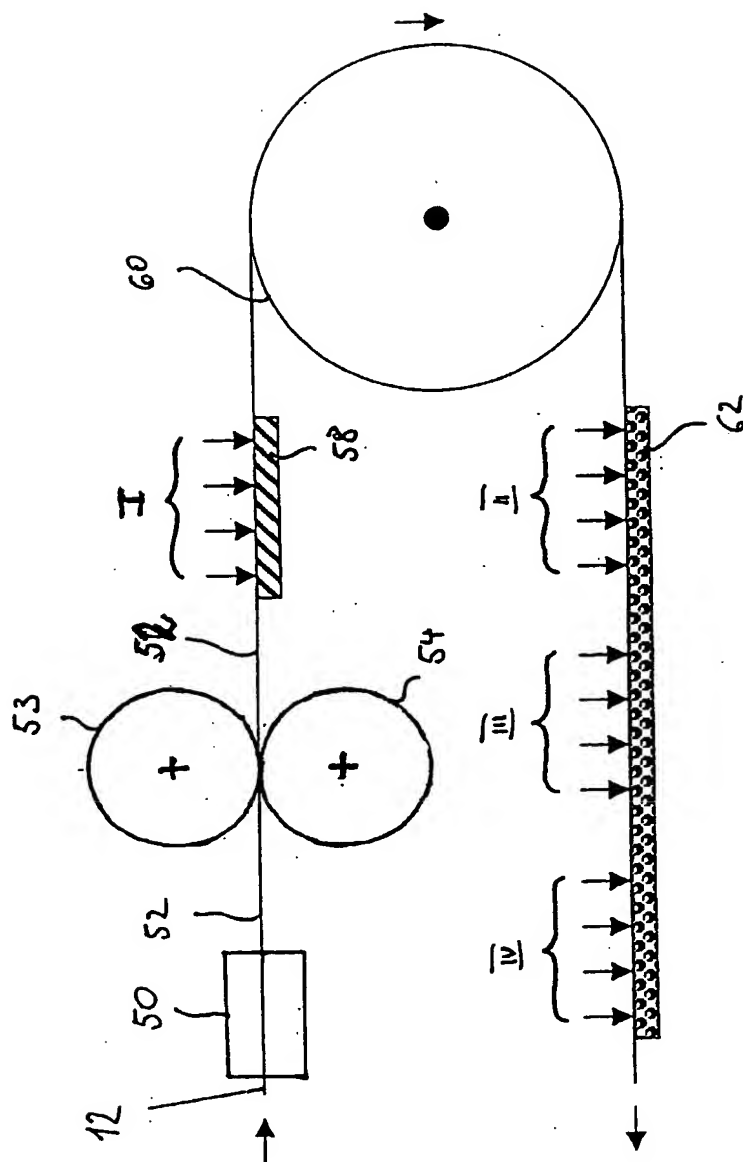


FIG. 3

BEST AVAILABLE COPY